

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 38 16 328 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 16 328.4  
㉑ Anmeldetag: 13. 5. 88  
㉒ Offenlegungstag: 23. 11. 89

⑥① Int. Cl. 4:  
**C 07 C 51/41**  
C 07 C 87/30  
C 11 D 3/30  
D 06 M 13/46

DE 38 16 328 A 1

㉗ Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉘ Erfinder:  
Antrag auf Teilnichtnennung  
Wehle, Detlef, Dr., 8261 Kastl, DE; König, Franz,  
Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen langkettiger aliphatischer Carbonsäuren und Verwendung dieser Ammoniumsalze

Ein tertiäres Amin, das am Stickstoffatom zwei kurzkettinge und einen langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest trägt, wird mit Dimethyl- oder Methylethylcarbonat umgesetzt, wenn erforderlich, überschüssiges Carbonat entfernt und bei 40 bis 140°C mit einer langkettigen aliphatischen Carbonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln, zur Reaktion gebracht. Nach Entfernung der flüchtigen Reaktionsprodukte und, wenn vorhanden, des Lösungsmittels verbleibt das Ammoniumsalz als Rückstand der häufig ohne weitere Reinigung, zum Beispiel als Bestandteil von Wäscheweichspülmitteln, verwendet werden kann.

DE 38 16 328 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen langkettiger aliphatischer Carbonsäuren, die am Stickstoffatom drei kurz-kettige und einen langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest tragen und die Verwendung der genannten quaternären Ammoniumsalze als Bestandteil in Wäscheweichspülmitteln.

Es ist aus IT-PS 11 53 530 bekannt, quaternäre Ammonium-Alkylcarbonate durch Umsetzung von tertiären Aminen, beispielsweise unter anderem Dimethylstearylamin mit Dialkylcarbonaten, beispielsweise Dimethylcarbonat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und/oder in Gegenwart eines Lösungsmittels, herzustellen und nach Abtrennung des überschüssigen Dialkylcarbonates mit einer stöchiometrischen Menge einer Säure, wie Ameisen-, Essig-, Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Iodwasserstoff- oder Schwefelsäure, bei 20 bis 25°C weiter umzusetzen, wobei die quaternären Ammoniumsalze dieser Säuren erhalten werden. Über eine Umsetzung mit länger-kettigen Carbonsäuren und die dabei anzuwendenden Bedingungen ist nichts ausgesagt.

Es sind ferner aus US-PS 32 23 718 quaternäre Ammoniumsalze länger-kettiger Carbonsäuren, wie Stearinsäure, und ihr Einsatz als Wäscheweichmacher bekannt, die am Stickstoffatom neben einem oder zwei langkettigen Alkylresten eine  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe tragen.

Aus US-PS 43 92 965 sind unter anderem quaternäre Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen als Wäscheweichmacher bekannt, die am Stickstoffatom zwei länger-kettige Alkylreste aufweisen.

Weiterhin ist aus EP 7 135-B1 ein Fabrikationsgegenstand zum Weichmachen von Textilien in einem Wäschetrockner bekannt, der eine weichmachende Menge eines Textilweichmachungsmittels mit einem Schmelzpunkt von 35 bis 100°C enthält und 5 bis 100% eines tertiären Aminsalses einer aliphatischen Carbonsäure mit 12 bis 22 C-Atomen, das am Stickstoffatom neben einem Wasserstoffatom mindestens eine aliphatische Gruppe mit 12 bis 22 C-Atomen enthält.

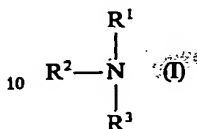
Die beschriebenen Ammonium- beziehungsweise Amin-Salze weisen mindestens einen der folgenden Nachteile auf:

a) aufwendige Herstellung; b) mangelnde Stabilität gegen Hydrolyse bei der Lagerung für sich allein oder zusammen mit anderen Textilbehandlungsmitteln, wodurch die Viskosität und andere Eigenschaften als Textilweichmacher negativ beeinflusst werden und c) über den gesamten pH-Bereich nicht gleichmäßige kationische Ladung, wodurch in bestimmten Formulierungen die Wirksamkeit ungünstig beeinflusst wird.

Schließlich wird in GB-PS 12 35 107 ein Verfahren beschrieben zum Färben von Materialien, die ganz oder teilweise aus synthetischem Polyamid bestehen in Gegenwart von Jute, wobei neben dem Färbemittel unter anderem Cetyltrimethyl-ammonium-stearat verwendet wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem quaternäre Ammoniumsalze von länger-kettigen Carbonsäuren, die am Stickstoffatom einen langkettigen und drei kurz-kettige Alkylreste tragen, mit guten Ausbeuten ohne den Anfall von abwasserbelastenden Salzen erzeugt werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, Verbindungen für Wäscheweichspülmittel zur Verfügung zu stellen, die die oben näher erläuterten Nachteile nicht

aufweisen und insbesondere hydrolysestabil sind. Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen durch Reaktion von 1 mol von mindestens einer Verbindung der Formel



in der bedeuten

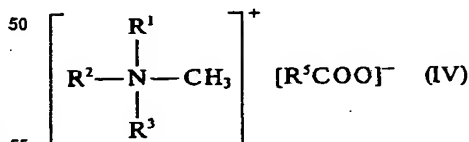
R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann sowie R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, gleich oder verschieden, je einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, mit 0,5 bis 6 mol einer Verbindung der Formel



in der R<sup>4</sup> Methyl- oder Ethyl- bedeutet bei 100 bis 200°C unter einem Druck von 0,095 bis 1,5 MPa, nach Beendigung der Reaktion Zugabe einer Carbonsäure zur Reaktionsmischung sowie Abtrennung der entstehenden Verbindungen der Formeln CO<sub>2</sub> und R<sup>4</sup>OH, worin R<sup>4</sup> die obengenannte Bedeutung hat, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Reaktion der Verbindungen der Formeln (I) und (II) und, wenn erforderlich, Abtrennung der Hauptmenge der nichtumgesetzten Verbindung der Formel (II) der Reaktionsmischung je 1 mol der eingesetzten Verbindung der Formel (I) 1 bis 2 mol von mindestens einer Carbonsäure der Formel



worin R<sup>5</sup> einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen, der 1 oder 2 COOH-Gruppen, 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen, 1 bis 3 CHOH-Gruppen sowie einen Ring enthalten kann, bedeutet, zugesetzt werden, die Temperatur auf 40 bis 140°C eingestellt wird und nach Abtrennung der entstandenen Verbindungen der Formeln CO<sub>2</sub> und R<sup>4</sup>OH die verbleibende Verbindung der Formel



wenn erforderlich weiter gereinigt wird.

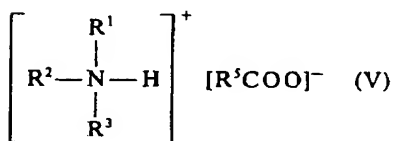
Wegen der günstigen Eigenschaften der daraus erzeugten Verbindungen der Formel (IV) werden bevorzugt als Verbindungen der Formel (I) solche eingesetzt, in denen R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 20 C-Atomen bedeutet, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann. Insbesondere werden solche Verbindungen der Formel (I) verwendet, bei denen R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 18 C-Atomen bedeutet, der eine C=C-Doppelbindung und/oder

eine OH-Gruppe enthalten kann. Die Reste  $R^2$  und  $R^3$  in der Verbindung der Formel (I) bedeuten vorzugsweise Methyl- oder Ethyl, wobei sie unter sich gleich oder verschieden sein können. Für das erfindungsgemäße Verfahren können auch mehrere Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden.

Als Verbindungen der Formel (II) wird wegen der leichten Beschaffbarkeit und guten Reaktionsfähigkeit bevorzugt Dimethylcarbonat eingesetzt.

Je 1 mol einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) werden 0,5 bis 6 mol der Verbindung der Formel (II) eingesetzt. Prinzipiell können auch mehr als 6 mol der Verbindung (II) verwendet werden, jedoch würde dies einen zusätzlichen Aufwand bedeuten, der in keinem Verhältnis zu der zusätzlich erzielten Wirkung steht. Vorzugsweise werden von der Verbindung der Formel (II) 0,7 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 mol je 1 mol der Verbindung der Formel (I) eingesetzt.

Sofern von der Verbindung der Formel (II) weniger als 1 mol je 1 mol der Verbindung der Formel (I) verwendet wird, bleibt ein Teil von letzterer Verbindung unverändert im Reaktionsgemisch enthalten. Dieser Teil bildet bei der anschließenden Umsetzung mit einer Carbonsäure der Formel (III) ein Aminsalz der Formel



so daß eine Mischung von Verbindungen der Formeln (IV) und (V) erhalten wird. Das gleiche wird erreicht, wenn zwar von der Verbindung der Formel (II) 1 mol oder mehr je 1 mol der Verbindung der Formel (I) verwendet, jedoch die Umsetzung der beiden Verbindungen vorzeitig, beispielsweise durch Abdestillieren der Verbindung der Formel (II) beendet wird. Allerdings muß beim letzteren Verfahren ein Teil der Verbindung der Formel (II) abgetrennt werden, was bei dem zuvor beschriebenen Verfahren nicht erforderlich ist. Die erzeugten Mischungen der Verbindungen der Formeln (IV) und (V) können für manche Anwendungsgebiete gleich gut oder sogar mit Vorteil gegenüber den Verbindungen, die ausschließlich der Formel (IV) entsprechen, eingesetzt werden.

Die Reaktion der Verbindungen der Formeln (I) und (II) wird bei einer Temperatur von 100 bis 200°C durchgeführt. Unter 100°C verläuft die Reaktion im allgemeinen unnötig langsam, oberhalb 200°C treten in zunehmendem Maße unerwünschte Nebenreaktionen auf. Vorzugsweise wird im Temperaturbereich von 120 bis 160°C gearbeitet. Der Druck ist für die Reaktion nicht kritisch, zweckmäßig wird sie unter normalem Atmosphärendruck oder, wenn dieser höher liegt, unter dem autogenen Druck der Reaktionsmischung durchgeführt. Der angewendete Druckbereich beträgt etwa 0,095 bis 1,5, vorzugsweise 0,095 bis 0,5 MPa.

Die Dauer der Reaktion zwischen den Verbindungen der Formel (I) und (II) hängt von der gewählten Reaktionstemperatur, den Reaktionspartnern und den Mengenverhältnissen ab. Im allgemeinen ist die Reaktion innerhalb 1 bis 12 Stunden beendet. Sofern ein molarer Überschuß an Verbindungen der Formel (II) verwendet wurde, wird die Hauptmenge der bei der Reaktion unverändert gebliebenen Verbindung beziehungsweise

Verbindungen der Formel (II) abgetrennt. Dies kann auf verschiedenen Wegen geschehen, beispielsweise durch Destillieren, wenn erforderlich unter vermindertem Druck, bei Temperaturen von 80 bis 100°C, wobei zur Erleichterung der Abtrennung organische inerte Flüssigkeiten, die mit der oder den abzutrennenden Verbindungen der Formel (II) ein azeotropes Gemisch bilden, zugesetzt werden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkanole, wie n-Propylalkohol, sec-Butylalkohol oder Isobutylalkohol, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol sowie auch deren Mischungen.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können, nach Beendigung der Reaktion, zwischen den Verbindungen der Formeln (I) und (II), und gegebenenfalls Abtrennung eines Teils der nicht-umgesetzten Verbindung beziehungsweise Verbindungen der Formel (II), der Reaktionsmischung je 1 mol der in dieser Mischung noch verbliebenen Verbindung beziehungsweise Verbindungen der Formel (II) 1 bis 10 mol Wasser zugesetzt werden. Neben dem Wasserezusatz können organische Flüssigkeiten, beispielsweise Methanol, Ethanol oder Isopropanol eingesetzt werden, wobei die Verbindung beziehungsweise die Verbindungen der Formel (II) als tertiäre Azeotrope flüchtig sind. Prinzipiell können auch mehr als 10 mol Wasser verwendet werden, jedoch bringt dies im allgemeinen keinen zusätzlichen Effekt.

Nach Abtrennung der Hauptmenge der nicht-umgesetzten Verbindung beziehungsweise Verbindungen der Formel (II) wird die Temperatur der Reaktionsmischung auf 40 bis 140°C eingestellt und je 1 mol der eingesetzten Verbindung beziehungsweise Verbindungen der Formel (I) 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,2 mol von mindestens einer Carbonsäure der Formel  $R^5COOH$  (III) zugesetzt. In der genannten Formel hat  $R^5$  die weiter oben angegebene Bedeutung. Vorzugsweise wird mindestens eine Carbonsäure der Formel (III) eingesetzt, in der  $R^5$  einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen bedeutet, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann. Besonders bevorzugt ist  $R^5$ , ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 20 C-Atomen. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Caprylsäure, Pelargonsäure, Carpinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure (Eicosansäure), Behensäure, Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure, Eicosadiensäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Calendulasäure, Petroselinensäure, Hydroxystearinsäure, Ricinelaidinsäure, Ricinolsäure, Sebacinsäure, Octadecandicarbonsäure, dimerisierte oder trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, wie dimerisierte Linolsäure, oder die Produkte Pri-pol® 1017 der Firma Unichema, Emmerich, sowie Diacid® 1550 der Firma Westvaco. Es können auch Mischungen verschiedener Carbonsäuren verwendet werden.

Wird vor oder nach Zusatz der Verbindung beziehungsweise Verbindungen der Formel (III) die Temperatur der Reaktionsmischung auf weniger als 40°C eingestellt, so wird eine unnötig langsame, wenig vollständige Reaktion beobachtet, auch erfordern so niedrige Temperaturen oft die Anwendung unnötig hoher Lösungsmittel-Mengen, um die Reaktion in flüssiger Phase durchführen zu können. Oberhalb 140°C treten unerwünschte Nebenreaktionen sowie in zunehmendem

Maße Zersetzung der erzeugten Verbindung beziehungsweise der Verbindungen der Formel (IV) ein. Vorzugsweise wird die Temperatur der Reaktionsmischung auf 60 bis 120°C und insbesondere auf 80 bis 100°C eingestellt. Der herrschende Druck ist nicht kritisch. Man arbeitet zweckmäßig bei Atmosphärendruck beziehungsweise dem autogenen Druck der Reaktionsmischung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ohne Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet. Es kann jedoch in bestimmten Fällen nützlich sein, Lösungsmittel zu verwenden, insbesondere dann, wenn bei niedrigen Reaktionstemperaturen im Bereich von etwa 40 bis 70°C gearbeitet werden soll, in dem die eingesetzte Carbonsäure nicht oder nur teilweise geschmolzen ist beziehungsweise wenn die Viskosität der Reaktionsmischung so hoch ist, daß mit üblichen Methoden, wie zum Beispiel Rühren, nur eine ungenügende Durchmischung erfolgt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Propanol, Dialkylether mit 2 bis 6 C-Atomen in den Alkylresten, Ethylenglykol und seine höheren Homologen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol sowie deren Monoalkylether mit 1 bis 3 C-Atomen in der Alkylgruppe und insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol sowie Dialkylglykolether mit 1 bis 3 C-Atomen in den Alkylgruppen. Es können ein oder mehrere Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei deren Menge zweckmäßig so bemessen wird, daß die Reaktionsmischung homogen flüssig und nicht zu hoch viskos ist.

Wird bei höheren Reaktionstemperaturen, beispielsweise über 60°C, gearbeitet, ist es häufig empfehlenswert, die Verbindung beziehungsweise die Verbindungen der Formel (III), sofern sie nicht schon flüssig sind, vor der Zugabe über ihren Schmelzpunkt zu erwärmen.

Nach Zugabe der Verbindung beziehungsweise der Verbindungen der Formel (III) zur Reaktionsmischung aus den Verbindungen der Formeln (I) und (II) entwickelt sich CO<sub>2</sub>, ferner wird, insbesondere bei höheren Reaktionstemperaturen, auch die entstandene Verbindung der Formel R<sup>4</sup>OH dampfförmig abdestilliert. Das Ende der Reaktion ist im allgemeinen dadurch zu erkennen, daß keine Gasentwicklung mehr auftritt. Die Reaktionszeit ist, je nach gewählter Reaktionstemperatur und den eingesetzten Reaktionspartnern, verschieden und liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 5 Stunden.

Während und nach Beendigung der Reaktion, die bei Zugabe der Verbindung beziehungsweise der Verbindungen der Formel (III) eintritt, können, wenn erforderlich, Reste von CO<sub>2</sub> und die entstandene Verbindung der Formel R<sup>4</sup>OH sowie eventuell verwendete Lösungsmittel, unter vermindertem Druck, beispielsweise 0,5 bis 80 kPa bei Temperaturen von 60 bis 110°C, vorzugsweise 80 bis 100°C, abdestilliert werden. Eine Wiedergewinnung der Verbindung R<sup>4</sup>OH durch Kondensation ist zweckmäßig. Während dieser Destillation, wie auch während der weiter oben beschriebenen Abtrennung der überschüssigen Verbindung beziehungsweise Verbindungen der Formeln (II) in Dampfform aus der Reaktionsmischung, kann es zweckmäßig sein, unter einem inerten Schutzgas, beispielsweise Stickstoff oder Argon, zu arbeiten.

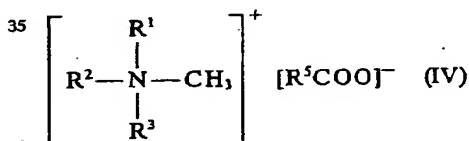
Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung der Formel (IV) verbleibt als Rückstand und kann, wenn erforderlich, einer weiteren Reinigungsoperation, beispielsweise einer Wasserdampfdestillation zur Entfernung von Verunreinigungen, und/oder einer Behandlung zur Verbesserung der Farbe, beispielsweise mit

Aktivkohle, oder auch durch Umkristallisieren aus geeignetem Lösungsmittel gereinigt werden. Häufig ist jedoch eine solche Reinigung für die vorgesehene Anwendung nicht erforderlich. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen beziehungsweise Verbindungsgemische können auch versprüht werden, um sie von restlichen, leicht verdampfenden Verbindungen beispielsweise Lösungsmitteln zu befreien und rieselfähige Pulver zu erhalten.

Während der Durchführung der weiter oben beschriebenen Reaktionen wird das Reaktionsmischung zweckmäßig durch übliche Methoden, beispielsweise Rühren, Schütteln oder Umschäufeln, ständig bewegt und durchmischt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, quaternäre Ammoniumsalze von länger-kettigen Carbonsäuren, die am Stickstoff einen längeren und drei kurz-kettige Alkylreste tragen, mit guten Raum-Zeit-Ausbeuten ohne Entstehung abwasserbelastender Salze in üblichen unkomplizierten Reaktionsapparaten herzustellen, wobei überschüssig verwendete Reaktionspartner sowie bei der Reaktion entstehende, nützlich verwendbare Verbindungen wiedergewonnen werden können. Die erzeugten quaternären Ammoniumsalze der Formel (IV) beziehungsweise Mischungen aus Ammoniumsalzen der Formel (IV) und Aminsäuren der Formel (V) können häufig ohne weitere Reinigungsoperationen verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Weichspülmittel, das keine das sichtbare Licht absorbierenden Textilfarbstoffe enthält und ganz oder teilweise aus mindestens einer Verbindung folgender Formel besteht:



worin bedeuten

R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, gleich oder verschieden, je einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen sowie

R<sup>4</sup> einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen, der 1 oder 2 COOH-Gruppen, 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen, 1 bis 3 CHOH-Gruppen sowie einen Ring enthalten kann.

Die Verbindungen der Formel (IV) können Verbindungen der Formel (V) beigemischt enthalten. Sowohl die Verbindungen der Formel (IV) wie auch deren Mischungen mit Verbindungen der Formel (V) können, wie oben beschrieben, hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel (IV) sowie auch deren Mischungen mit Verbindungen der Formel (V) zeigen auf Textilien deutlich weichmachende Eigenschaften, so daß sie insbesondere in der Textilveredelung und Faserpräparation, in Wäscheweichspülmitteln oder in Waschpulvern eingesetzt werden können. Auf dem bevorzugten Anwendungsgebiet in Wäscheweichspülmitteln zeigen diese Verbindungen nicht die Nachteile des Standes der Technik beziehungsweise zeigen diese in deutlich verringertem Maße. Dies gilt insbesondere für ihre besonders

gute Löslichkeit und Dispergierbarkeit, so daß sie sich auch in kaltem Spülwasser leicht verteilen lassen.

Bei der Bereitung von flüssigen Wäscheweichspülmitteln werden die erfindungsgemäßen Verbindungen zweckmäßig in Form ihrer konzentrierten Lösungen in niederen Alkanolen, vorzugsweise Isopropanol oder im Gemisch dieser Alkanole mit Wasser eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Wäscheweichspülmittel enthalten in diesem Fall eine bestimmte Menge solcher niederen Alkanole (etwa 5 bis 30 Gew.-%), insbesondere weisen diese Alkanole 1 bis 5 C-Atome auf.

Ein weiterer Bestandteil der Wäscheweichspülmittel können übliche nicht-ionische Dispergatoren oder Emulgatoren auf Basis von Oxalkylaten sein, die zusätzlich dazu beitragen, daß das Wäscheweichspülmittel in kaltem Wasser gut dispergierbar ist. Geeignete nicht-ionische Dispergatoren sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von jeweils etwa 2 bis 12 mol Ethylenoxid (EO) mit einem Alkylphenol wie Xylenol, aber auch mit einem Alkylphenol mit einem langen Alkylrest von 8 bis 10 C-Atomen oder mit einem Fettalkohol mit 8 bis 15 C-Atomen, insbesondere Umsetzungsprodukte von etwa 5 bis 8 mol EO mit 1 mol Alkylphenol oder mit 1 mol eines Fettalkohols oder eines Gemisches solcher Fettalkohole. Ebenfalls eingesetzt werden können Umsetzungsprodukte von jeweils 2 bis 12 mol Ethylenoxid mit Aminen, wie primären Alkylaminen oder sekundären Dialkylaminen. Die Menge dieser nicht-ionischen Verbindungen beträgt 3 bis 10 Gew.-% bei schwach konzentrierten Wäscheweichspülmitteln mit einem Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindungen von 10 bis 30 Gew.-%. Höher konzentrierte Wäscheweichspülmittel mit einem Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindungen von 30 bis 70 Gew.-% enthalten vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% der nicht-ionischen Dispergatoren. Bei den verdünnten, in der Konzentration handelsüblichen Wäscheweichspülmitteln mit einem Gehalt an den erfindungsgemäßen Verbindungen von weniger als 10 Gew.-%, insbesondere einem Gehalt von 1 bis 5 Gew.-%, ist die Zugabe von solchen Dispergatoren nicht erforderlich, sie kann aber beispielsweise bei 0,1 bis 3 Gew.-% liegen.

Die höher konzentrierten Wäscheweichspülmittel enthalten darüber hinaus vorzugsweise noch 5 bis 30 Gew.-% eines Ethylenglykols, Propylenglykols, Polyethylenglykols, Polypropylenglykols oder die (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)Alkylether dieser Verbindungen. Von dieser Produktgruppe kommen nur solche Verbindungen in Frage, die flüchtig sind. Diese Verbindungen zeigen in den Wäscheweichspülmitteln eine lösungsvermittelnde Wirkung.

Die Herstellung der Wäscheweichspülmittel kann durch einfaches Vermischen der Komponenten oder ihrer konzentrierten Lösung geschehen. Gegebenenfalls können auch Parfüms, optische Aufhellungsmittel oder weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden. Zur Einstellung der gewünschten Endkonzentration wird gegebenenfalls noch mit der hierfür notwendigen Menge Wasser verdünnt. Die Mengen der einzelnen Komponenten werden innerhalb der angegebenen Grenzen so gewählt, daß die Summe der Komponenten im fertigen Mittel, einschließlich eventuell zusätzlicher Mengen an Wasser, Parfüms und anderen Zusatzstoffen, 100 Gew.-% beträgt.

Die Einsatzmenge der Wäscheweichspülmittel beträgt, bezogen auf eine Waschmaschinenfüllung an Wäsche (ca. 4 kg), 80 bis 150 ml, 30 bis 70 ml beziehungsweise 10 bis 20 ml für ein Wäscheweichspülmittel mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen Verbindungen von 2 bis

10 Gew.-%, 10 bis 30 Gew.-% beziehungsweise 30 bis 70 Gew.-%.

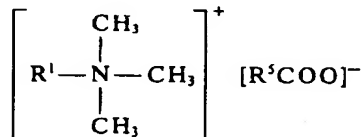
Die die erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenden Wäscheweichspülmittel, die gute weichmachende Eigenschaften aufweisen, lassen sich in kaltem Wasser gut dispergieren, ohne daß es zu einer störenden Gelbildung kommt. Hierbei ist es von Vorteil, daß sie auch als Konzentrate mit geeigneten Dosiervorrichtungen direkt in Haushaltswaschmaschinen eingegeben werden können. Diese gute Löslichkeit erlaubt es auch, sie als Konzentrate erst kurz vor ihrer Eingabe in die Waschmaschine zu verdünnen, so daß die Wäscheweichspülmittel auch in konzentrierter Form und nicht nur als verdünnte wäßrige Lösungen gehandelt werden können. Dadurch entfällt die Notwendigkeit, auf allen Stufen des Handels größere, letzten Endes überflüssige Mengen Wasser transportieren zu müssen.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

#### Beispiel 1

In einen Glasautoklaven von 1 dm<sup>3</sup> Inhalt, der mit einem Rührer und einem Innenthermometer ausgestattet ist, werden 145,8 g (0,5 mol) einer Mischung von Alkyldimethylaminen mit folgender Kettenlängenverteilung der Alkylgruppe: C<sub>12</sub>=1 Mol.-%; C<sub>14</sub>=3,2 Mol.-%; C<sub>16</sub>=35,8 Mol.-%; C<sub>18</sub>=58,9 Mol.-%; C<sub>20</sub>=1,1 Mol.-% (Aminzahl 1924; durchschnittliche Molmasse 291,6 g/mol) und 225,2 g (2,5 mol) Dimethylcarbonat gegeben, mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf eine Innentemperatur von 140°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 6 Stunden unter Rühren auf 140 bis 142°C gehalten, wobei der Druck im Autoklaven von 0,29 auf 0,43 MPa ansteigt. Nun wird auf 85°C abgekühlt und auf normalen Atmosphärendruck entspannt. Nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse hat sich das Amingemisch vollständig mit dem Dimethylcarbonat umgesetzt.

Es wurden nun 40 cm<sup>3</sup> Isopropanol zugegeben und bei einer Autoklaven-Innentemperatur von 90 bis 100°C mit Unterdruck bis 0,065 MPa, insgesamt 109 g flüchtiger Verbindungen (Dimethylcarbonat und Isopropanol), abdestilliert. Anschließend wird bei 100°C innerhalb 25 min eine Mischung von 134,8 g (0,5 mol) eines Fettsäuregemisches mit folgender Kettenlängenverteilung: C<sub>16</sub>=54 Mol.-%; C<sub>18</sub>=46 Mol.-% (Säurezahl 208, durchschnittliche Molmasse 269,1 g/mol) und 15 cm<sup>3</sup> Isopropanol unter Rühren zugegeben und dann während 50 min bei einer Temperatur von 100°C bis zum Erreichen eines Unterdruckes von 0,03 MPa insgesamt 86 g flüchtige Verbindungen abdestilliert. Bei Raumtemperatur werden als fester Rückstand 315 g eines Gemisches von Verbindungen der Formel



erhalten, worin bedeuten:

R<sup>1</sup> = Alkyl C<sub>12</sub>; C<sub>14</sub>; C<sub>16</sub>; C<sub>18</sub> und C<sub>20</sub> in der oben angegebenen Kettenlängenverteilung und

R<sup>2</sup> = Alkyl C<sub>15</sub> und C<sub>17</sub> im Molmengenverhältnis 5,4 : 4,6.

Nach gaschromatographischer Analyse enthält das

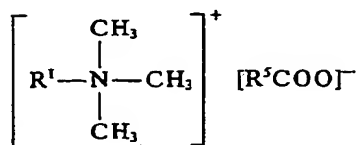
Gemisch 4,4 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, restliches Isopropanol, was jedoch für die Verwendung des erzeugten Produktes, beispielsweise als Wäscheweichspülmittel, nicht stört.

## Beispiel 2

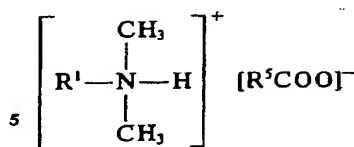
In dieselbe Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 122,6 g (0,5 mol) Tetracyclodimethylamin (Am.-zahl 228,9) und 45,0 g (0,5 mol) Dimethylcarbonat gegeben, mit Stickstoff gespült und 10 Stunden unter Rühren auf eine Innentemperatur von 132 bis 142°C bei einem Druck von 0,18 bis 0,2 MPa erwärmt, dann auf 100°C abgekühlt und entspannt. Nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse hat sich mit einem Umsatz von 80% Tetracycl-trimethyl-ammonium-methylcarbonat gebildet. Nun werden unter fortgesetztem Rühren nacheinander mit einer Kolbenpumpe während 5 min 16,8 g Methanol und während 20 min 148,9 g (0,5 mol) Isosteärsäure (Säurezahl 188,4) zugegeben und anschließend bei 80 bis 100°C bis zum Erreichen eines Unterdruckes von 0,003 MPa die flüchtigen Bestandteile (vorwiegend Methanol und Dimethylcarbonat) abdestilliert. Es werden 265 g eines bei Raumtemperatur festen Gemisches erhalten, das nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse zu 80 Gew.-% aus Tetracycl-trimethyl-ammonium-isostearat und zu 20 Gew.-% aus Tetracycl-dimethyl-ammonium-isostearat (beide Gewichtsprozent-Angaben bezogen auf das Gemisch) besteht.

## Beispiel 3

In dieselbe Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 116,1 g (0,4 mol) einer Mischung von Alkyldimethylaminen derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 1 und 180,2 g (2,0 mol) Dimethylcarbonat gegeben, mit Stickstoff gespült und 3 Stunden unter Rühren auf eine Innentemperatur von 135 bis 137°C bei einem Druck von 0,22 bis 0,26 MPa erwärmt. Nun werden innerhalb 1 Stunde bei Temperaturen von 137 bis 110°C 68 g flüchtige Verbindungen (überwiegend Dimethylcarbonat) abdestilliert und anschließend bei 90°C während 35 min eine flüssige Mischung von 129,6 g (0,48 mol) des in Beispiel 1 beschriebenen Fettsäuregemisches (C<sub>16</sub> und C<sub>18</sub>) und 85 cm<sup>3</sup> Isopropanol zudosiert. Danach werden bei Temperaturen von 90 bis 100°C bis zum Erreichen eines Unterdruckes von 0,065 MPa während 40 min insgesamt 96 g flüchtige Verbindungen (vorwiegend Isopropanol, Methanol und Dimethylcarbonat) abdestilliert. Es werden 245 g eines bei Raumtemperatur festen Gemisches erhalten, das nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse zu 75 Gew.-% aus Verbindungen der Formel



zu 8 Gew.-% aus Verbindungen der Formel



und zu 17 Gew.-% aus Verbindungen der Formel

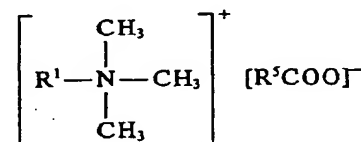


besteht, wobei sich die Gewichtsprozent-Angaben auf das gesamte erhaltene feste Gemisch beziehen und in den oben genannten Formeln beziehen:

R<sup>1</sup> = Alkyl C<sub>12</sub>; C<sub>14</sub>; C<sub>16</sub>; C<sub>18</sub> und C<sub>20</sub> in der in Beispiel 1 angegebenen Kettenlängen-Verteilung und R<sup>5</sup> = Alkyl C<sub>15</sub> und C<sub>17</sub> im Molmengenverhältnis 5,4 : 4,6.

## Beispiel 4

In dieselbe Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, werden 112,6 g (0,388 mol) einer Mischung von Alkyldimethylaminen derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 1 und 86,2 g (0,957 mol) Dimethylcarbonat gegeben, mit Stickstoff gespült und 4 Stunden unter Rühren auf eine Innentemperatur von 135 bis 142°C, bei einem Druck von 0,22 bis 0,38 MPa erwärmt. Nun wird auf 80°C abgekühlt, auf normalen Atmosphärendruck entspannt und nacheinander 36 g Isopropanol und 18 g (1 mol) Wasser unter Rühren zugetropft. Die Innentemperatur wird auf 75 bis 80°C gehalten und nach der Wasserzugabe während 25 min unter fortgesetztem Rühren 104,7 g (0,388 mol) des auf 80°C vorgewärmten, in Beispiel 1 beschriebenen Fettsäuregemisches (C<sub>16</sub> und C<sub>18</sub>) tropfenweise zugegeben. Anschließend werden bei 90°C bis zum Erreichen eines Unterdruckes von 0,067 MPa insgesamt 85,7 g flüchtige Verbindungen abdestilliert. Es werden 244 g eines bei Raumtemperatur festen Gemisches erhalten, das nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse 90 Gew.-% Verbindungen der Formel



worin bedeuten:

R<sup>1</sup> = Alkyl C<sub>12</sub>; C<sub>14</sub>; C<sub>16</sub>; C<sub>18</sub> und C<sub>20</sub> in der in Beispiel 1 angegebenen Kettenlängen-Verteilung und

R<sup>5</sup> = Alkyl C<sub>15</sub> und C<sub>17</sub> im Molmengenverhältnis 5,4 : 4,6 ferner 4,5 Gew.-% Wasser und 5,5 Gew.-% Isopropanol enthält, wobei sich alle Gewichtsprozent-Angaben auf das gesamte erhaltene feste Gemisch beziehen.

## Anwendungsbeispiele

Im folgenden sind einige typische Rezepturen für Wäscheweichspülmittel mit einem Gehalt an einer Verbindung der Formel (IV) zusammengestellt. Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen.

## Beispiel I

Ein in der Konzentration eines der handelsüblichen Wäschennachbehandlungsmittel (Wäscheweichspülmittel) angesetztes Mittel enthält 5% der Verbindung nach Beispiel 1 der zuvor beschriebenen Beispiele; der Restgehalt bis auf 100% sind Wasser, Parfüm und Emulgator. 100 ml dieses Mittels werden in einer Waschmaschine (4 kg Füllmenge) im letzten Spülbad zugegeben, wonach die behandelte Wäsche einen hervorragenden weichen Griff aufweist, der in der Größenordnung dem mit einem handelsüblichen Wäscheweichspülmittel (mit einem Gehalt an Distearyltrimethylammoniumchlorid) zu erzielenden Griff vergleichbar ist.

## Beispiel II

Ein als Wäscheweichspülmittel-Konzentrat angesetztes Mittel enthält 20% der Verbindung nach Beispiel 2; der Restgehalt bis auf 100% sind Wasser, Parfüm und Emulgator. Mit 20 ml dieses Mittels als Spülbadzusatz, wie in Beispiel I beschrieben, wird ein dem Beispiel I vergleichbares Ergebnis erzielt.

## Beispiel III

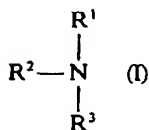
Ein als hochkonzentriertes Wäscheweichspülmittel angesetztes Mittel enthält 67% der Verbindung nach Beispiel 1, 10% Emulgator (ethoxyliertes Nonylphenol mit 6 EO-Einheiten), 20% Diethylen glykol und 3% Parfüm. Bereits ab etwa 5 ml dieses Mittels als Spülbadzusatz, wie in Beispiel I beschrieben, wird ein dem Beispiel I vergleichbares Ergebnis erzielt.

## Beispiel IV

Von einem nach dem zuvor beschriebenen Beispiel 1 hergestellten pulverisierten Produkt werden 5 Gew.-Teilen zu 100 Gew.-Teilen eines IEC-Waschmittels mit Perborat gegeben. Mit dieser Mischung werden in einer auf die Wasserhärte wie üblich abgestimmten Dosierung Textilien gewaschen. Zum Vergleich werden mit dem gleichen Waschmittel in der gleichen Dosierung, jedoch ohne Zugabe des nach Beispiel 1 hergestellten Produktes, dieselbe Menge Textilien gewaschen. Gegenüber dem Vergleichsversuch zeigen die Textilien, die mit dem Zusatz nach Beispiel 1 gewaschen wurden, einen deutlich angenehmeren, weichen Griff.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen durch Reaktion von 1 mol von mindestens einer Verbindung der Formel



in der bedeuten

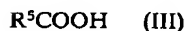
$R^1$  einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann sowie  $R^2$  und  $R^3$ , gleich oder verschieden, je einen Alkylrest mit 1

bis 4 C-Atomen, mit 0,5 bis 6 mol einer Verbindung der Formel

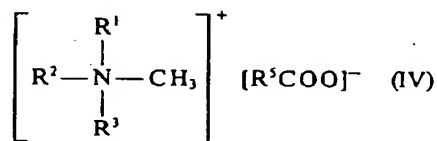


in der  $R^4$  Methyl- oder Ethyl- bedeutet, bei 100 bis 200°C unter einem Druck von 0,095 bis 1,5 MPa, nach Beendigung der Reaktion Zugabe einer Carbonsäure zur Reaktionsmischung sowie Abtrennung der entstehenden Verbindungen der Formeln  $CO_2$  und  $R^4 OH$ , worin  $R^4$  die obengenannte Bedeutung hat,

dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Reaktion der Verbindungen der Formeln (I) und (II) und, wenn erforderlich, Abtrennung der Hauptmenge der nichtumgesetzten Verbindung der Formel (II) der Reaktionsmischung je 1 mol der eingesetzten Verbindung der Formel (I) 1 bis 2 mol von mindestens einer Carbonsäure der Formel



worin  $R^5$  einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen, der 1 oder 2  $COOH$ -Gruppen, 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen, 1 bis 3  $CHOH$ -Gruppen sowie einen Ring enthalten kann, bedeutet, zugesetzt werden, die Temperatur auf 40 bis 140°C eingestellt wird und nach Abtrennung der entstandenen Verbindungen der Formeln  $CO_2$  und  $R^4 OH$  die verbleibende Verbindung der Formel



wenn erforderlich weiter gereinigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Reaktion zwischen den Verbindungen der Formeln (I) und (II) und gegebenenfalls Abtrennung eines Teils der nichtumgesetzten Verbindung der Formel (II) der Reaktionsmischung je 1 mol der in dieser Mischung verbliebenen Verbindung der Formel (II) 1 bis 10 mol Wasser zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 20 C-Atomen, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann, bedeutet.

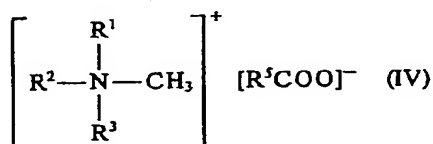
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^5$  einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann, bedeutet.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Zusatz der Verbindung der Formel (III) die Temperatur der Reaktionsmischung auf 60 bis 120°C eingestellt wird.

6. Wäscheweichspülmittel, das keine das sichtbare Licht absorbierenden Textilfarbstoffe enthält, da-



durch gekennzeichnet, daß es ganz oder teilweise aus mindestens einer Verbindung folgender Formel besteht: ..



worin bedeuten

R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, der 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen und/oder 1 bis 3 OH-Gruppen enthalten kann,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, gleich oder verschieden, je einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen sowie

R<sup>5</sup> einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen, der 1 oder 2 COOH-Gruppen, 1 bis 3 C=C-Doppelbindungen, 1 bis 3 CHO-Gruppen sowie einen Ring enthalten kann.

7. Wäscheweichspülmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>5</sup> in der Verbindung der Formel (IV) die gleiche Bedeutung hat wie R<sup>1</sup> und gleich oder verschieden von R<sup>1</sup> sein kann.

---

**Patent Number: DE 3816328 A1**

**Date of Patent: Nov. 23, 1989**

---

**Inventor(s): Wehle; Detlef, Dr., 8261 Kastl DE**

**König; Franz, Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt DE**

**Assignee: Hoechst AG, 6230 Frankfurt DE**

**Appl. No.: DE3816328 DE**

**Filed: May. 13, 1988**

**Int. Cl.<sup>4</sup> C07C051/41 ; C07C087/30; C11D003/30; D06M013/46**

## **ABSTRACT**

A tertiary amine carrying two short-chain and one long-chain aliphatic hydrocarbon radicals on the nitrogen atom is reacted with dimethyl or methylethyl carbonate, if necessary, excess carbonate is removed, and brought to reaction at 40 to 140°C with a long-chain aliphatic carboxylic acid, optionally with the addition of solvents. After removal of the volatile reaction products and, if present, the solvent, the ammonium salt remains as a residue which can often be used without further purification, for example as a constituent of laundry soft rinses.

## **DESCRIPTION**

The invention pertains to a process for the preparation of quaternary ammonium salts of long-chain aliphatic carboxylic acids, which carry three short-chain and one long-chain aliphatic hydrocarbon radical on the nitrogen atom, and to the use of said quaternary ammonium salt as a constituent in laundry soft rinses.

It is known from IT-PS 11 53 530 to prepare quaternary ammonium-alkyl carbonates by reacting tertiary amines, for example int. al. dimethylstearyl amine with dialkyl carbonates, for example dimethyl carbonate, optionally in the presence of a catalyst and/or in the presence of a solvent, and after separation of the excess dialkyl carbonate with a stoichiometric amount of an acid, such as

formic, acetic, hydrochloric, hydrobromic, hydriodic or sulphuric acid, and to further react at 20 to 25°C, in which process the quaternary ammonium salts of these acids are obtained. Nothing is stated about a reaction with longer-chain carboxylic acids and the conditions to be used in such a process.

Further, from US-PS 3,223,718 quaternary ammonium salts of longer-chain carboxylic acids, such as stearic acid, are known as well as their use as fabric softeners, which salts carry, in addition to one or two long-chain alkyl radicals, a  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -group on the nitrogen atom.

From US-PS 4,392,965 int. al. quaternary ammonium salts of carboxylic acids with 12 to 22 C-atoms, which have two longer-chain alkyl radicals on the nitrogen atom, are known as fabric softeners.

Furthermore, from EP 7 135-B1 manufacturing subject-matter for softening textiles in a dryer is known which contains a softening amount of a fabric softening agent having a melting point of 35 to 100°C and 5 to 100% of a tertiary amine salt of an aliphatic carboxylic acid with 12 to 22 C-atoms, which in addition to a hydrogen atom contains at least one aliphatic group with 12 to 22 C-atoms on the nitrogen atom.

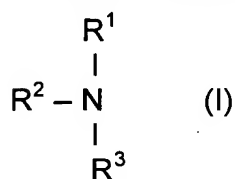
The described ammonium or amine salts have at least one of the following drawbacks:

a) expensive preparation; b) failing stability against hydrolysis on storage as such or together with other textile treatment agents, as a result of which the viscosity and other properties as fabric softener are negatively influenced, and c) an unequal cationic load over the entire pH-range, as a result of which in certain formulations the effectiveness is unfavourably influenced.

Finally, GB-PS 12 35 107 describes a process for dyeing materials consisting wholly or partially of synthetic polyamide in the presence of jute, in which process in addition to the dye use is made int. al. of cetyltrimethyl-ammonium-stearate.

The present invention has for its object to make available a process with which quaternary ammonium salts of longer-chain carboxylic acids, which carry a long-chain and three short-chain alkyl radicals on the nitrogen atom, can be obtained in good yields without the accrual of waste water contaminating salts. A further

object of the invention is to provide compounds for laundry soft rinses which do not have the drawbacks elucidated above and in particular are hydrolysis-stable. This object is met by means of a process for the preparation of quaternary ammonium salts by reacting 1 mole of at least one compound of the formula



wherein

$\text{R}^1$  stands for a linear or branched, aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 22 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C-double bonds and/or 1 to 3 OH-groups, and  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  may be the same or different and each stand for an alkyl radical with 1 to 4 C-atoms,

with 0.5 to 6 moles of a compound of the formula



wherein  $\text{R}^4$  stands for methyl or ethyl at 100 to 200°C under a pressure of 0.095 to 1.5 MPa, after conclusion of the reaction adding a carboxylic acid to the reaction mixture as well as separating the forming compounds of the formulae  $\text{CO}_2$  and  $\text{R}^4\text{OH}$ , wherein  $\text{R}^4$  has the meaning given above, characterised in that after conclusion of the reaction the compounds of formulae (I) and (II) and, if required, separation of the main amount of unreacted compound of formula (II), there are added to the reaction mixture per 1 mole of the used compound of formula (I) 1 to 2 moles of at least one carboxylic acid of the formula



wherein  $\text{R}^5$  stands for a linear or branched, aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 40 C-atoms, which can contain 1 or 2  $\text{COOH}$ -groups, 1 to 3 C=C-double bonds, 1 to 3  $\text{CHOH}$ -groups, as well as a ring, the temperature is set to 40 to 140°C, and after separation of the formed compounds of formulae  $\text{CO}_2$  and  $\text{R}^4\text{OH}$  the remaining compound of the formula

[formula (IV)]

is further purified if required.

Because of the favourable properties of the compounds of formula (IV) obtained therefrom, as compounds of formula (I) are preferably used those wherein  $R^1$  stands for a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 12 to 20 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C-double bonds and/or 1 to 3 OH-groups. In particular use is made of those compounds of formula (I) wherein  $R^1$  stands for a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 14 to 18 C-atoms, which can contain one C=C-double bond and/or one OH-group. The radicals  $R^2$  and  $R^3$  in the compound of formula (I) preferably stand for methyl or ethyl, in which case they may be the same or different among themselves. For the process according to the invention also several compounds of formula (I) may be used.

Because of easy obtainability and good reactivity, as compounds of formula (II) preferably dimethyl carbonates are used.

Per 1 mole of one or more compounds of formula (I) 0.5 to 6 moles of compound of formula (II) are used. In principle, it is also possible to use more than 6 moles of compound (II), however, this would mean an additional expense which stands in no relation to the additionally obtained action. Preferably, of the compound of formula (II) 0.7 to 5 and especially 1 to 3 moles are used per 1 mole of compound of formula (I).

Provided that of the compound of formula (II) less than 1 mole is used per 1 mole of the compound of formula (I), a part of the latter compound remains unchanged in the reaction mixture. In the subsequent reaction with a carboxylic acid of formula (III) this part forms an amine salt of the formula

[formula (V)]

so that a mixture of compounds of formulae (IV) and (V) is obtained. The same is achieved if of the compound of formula (II) 1 mole or more per 1 mole of compound of formula (I) is used, but the reaction of the two compounds is ended prematurely, for example by distilling off of the compound of formula (II). In the

latter process a part of the compound of formula (II) has to be separated in any case, which is not required in the process described earlier. The obtained mixtures of compounds of formulae (IV) and (V) can be used for many fields of application equally well or even with advantage vis-à-vis the compounds corresponding exclusively to formula (IV).

The reaction of the compounds of formulae (I) and (II) is carried out at a temperature of 100 to 200°C. Below 100°C the reaction generally proceeds unnecessarily slowly, above 200°C increasingly undesired side reactions occur. Preferably, the work is done in a temperature range of 120 to 160°C. The pressure is not critical for the reaction, expediently it is carried out under normal atmospheric pressure or, if this is higher, under the autogenous pressure of the reaction mixture. The pressure range used is about 0.095 to 1.5, preferably 0.095 to 0.5 MPa.

The duration of the reaction between the compounds of formulae (I) and (II) depends on the selected reaction temperature, the reaction partners, and the quantitative ratios. In general, the reaction is concluded within 1 to 12 hours. Provided a molar excess of compounds of formula (II) is used, the main amount of the compound or compounds of formula (II) which has/have remained unchanged in the reaction is separated. This can be done in various ways, for example by means of distilling, if required under reduced pressure, at temperatures of 80 to 100°C, in which case organic inert liquids forming an azeotropic mixture with the compound(s) of formula (II) to be separated can be added to make the separation easier. Suitable compounds are for example alkanols, such as n-propyl alcohol, sec-butyl alcohol or isobutyl alcohol, especially methanol, ethanol, isopropanol, as well as mixtures thereof.

In one embodiment of the process according to the invention, after conclusion of the reaction between the compounds of formulae (I) and (II), and optionally separation of a part of the unreacted compound or compounds of formula (II), 1 to 10 moles of water can be added to the reaction mixture per 1 mole of the compound or compounds of formula (II) still remaining in this mixture. In addition to the addition of water, organic liquids, for example methanol, ethanol or

isopropanol can be used, in which case the compound or compounds of formula (II) are volatile as tertiary azeotropes. In principle, it is also possible to use more than 10 moles of water, but in general this does not produce any additional effect.

After separation of the main amount of unreacted compound or compounds of formula (II) the temperature of the reaction mixture is set to 40 to 140°C and per 1 mole of compound or compounds of formula (I) used 1 to 2, preferably 1 to 1.2 moles of at least one carboxylic acid of formula  $R^5COOH$  (III) are added. In said formula  $R^5$  has the meaning given above in more detail. Preferably, at least one carboxylic acid of formula (III) is used, wherein  $R^5$  stands for a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 22 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C-double bonds and/or 1 to 3 OH-groups. Especially preferably,  $R^5$  is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 14 to 20 C-atoms. Suitable carboxylic acids are for example caprylic acid, pelargonic acid, carpinic acid, undecanoic acid, laurinic acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, stearic acid, arachic acid (eicosanic acid), behenic acid, lauroleic acid, myristoleic acid, palmitoleic acid, oleic acid, erucic acid, linoleic acid, eicosadienic acid, linolenic acid, elaeostearinic acid, calendulic acid, petroselinic acid, hydroxystearic acid, ricinelaidic acid, ricinoleic acid, sebacic acid, octadecandicarboxylic acid, dimerised or trimerised unsaturated fatty acids, such as dimerised linoleic acid, or the products Pripol® 1017 of Unichema, Emmerich and diacid® 1550 of Westvaco. Mixtures of various carboxylic acids can also be used.

If before or after the addition of the compound or compounds of formula (III) the temperature of the reaction mixture is set to less than 40°C, then an unnecessarily slow, not very complete reaction is observed; also, such low temperatures often require the use of unnecessarily high amounts of solvent to be able to carry out the reaction in the liquid phase. Above 140°C undesired side reactions occur, as well as increasingly decomposition of the obtained compound or compounds of formula (IV). Preferably, the temperature of the reaction mixture is set to 60 to 120°C and in particular to 80 to 100°C. The prevailing pressure is

not critical. Work is expediently done at atmospheric pressure or the autogenous pressure of the reaction mixture.

In a preferred embodiment of the invention, work is done without the addition of solvents. However, it can be useful in certain cases to make use of solvent, especially when work should be done at low reaction temperatures in the range of about 40 to 70°C, in which the used carboxylic acid is not or only partially melted, or when the viscosity of the reaction mixture is so high that the common methods, such as for example stirring, only give an unsatisfactory intermixing. Suitable solvents are for example n-propanol, dialkyl ether with 2 to 6 C-atoms in the alkyl radicals, ethylene glycol and the higher homologues thereof, such as diethylene glycol, triethylene glycol, as well as the monoalkyl ethers thereof with 1 to 3 C-atoms in the alkyl group and especially methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, as well as dialkylglycol ethers with 1 to 3 C-atoms in the alkyl groups. One or more solvents can be used, with the amounts thereof expediently being measured such that the reaction mixture is homogeneously liquid and not too high-viscous.

When work is done at higher reaction temperatures, for example above 60°C, it is often to be recommended to heat the compound or compounds of formula (III), provided they are not already liquid, to above their melting point prior to the addition.

After the addition of the compound or compounds of formula (III) to the reaction mixture of the compounds of formulae (I) and (II) CO<sub>2</sub> forms; further, in particular at higher reaction temperatures, also the formed compound of formula R<sup>4</sup>OH is distilled off in the form of vapour. The end of the reaction generally is to be recognised from the fact that there is no longer any formation of gas. The reaction time differs depending on the selected reaction temperature and the reaction partners used and generally is between 0.1 and 5 hours.

During and after conclusion of the reaction, which sets in with the addition of the compound or compounds of formula (III), if required, radicals of CO<sub>2</sub> and the formed compound of formula R<sup>4</sup>OH as well as optionally used solvents can be distilled off under reduced pressure, for example 0.5 to 80 kPa, at temperatures



of 60 to 110°C, preferably 80 to 100°C. Recovery of the compound R<sup>4</sup>OH by means of condensation is expedient. During this distillation, as also during the above-described separation of the excess compound or compounds of formula (II) in the vapour form from the reaction mixture, it can be expedient to work under an inert buffer gas, for example nitrogen or argon.

The compound of formula (IV) prepared according to the invention remains as residue and can, if required, be purified by a further purification operation, for example a steam distillation to remove impurities and/or a treatment to improve the colour, for example with active carbon, or also by recrystallising from suitable solvents. Often, however, such a purification is not required for the envisaged application. The compounds or mixtures of compounds prepared according to the invention can also be sprayed to free them of remaining, easily vaporising compounds, for example solvents, and to obtain free-flowing powder.

While carrying out the reactions described in greater detail above, the reaction mixture expediently is continuously moved and mixed through by means of the common methods, for example stirring, shaking or turning with a shovel.

The process according to the invention makes possible the preparation of quaternary ammonium salts of longer-chain carboxylic acids, which carry one longer and three short-chain alkyl radicals on the nitrogen, with good space-time yields and without waste water contaminating salts being formed in the common uncomplicated reaction equipment, in which process reaction partners used in excess can be recovered, as can compounds formed in the reaction which can be advantageously used. The obtained quaternary ammonium salts of formula (IV) or mixtures of ammonium salts of formula (IV) and amine salts of formula (V) can often be used without further purification operations.

The subject-matter of the invention is also a laundry soft rinse which does not contain any visible light absorbing textile dyes and consists wholly or in part of at least one compound of the following formula:

[formula (IV)]

wherein

$R^1$  stands for a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 22 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C-double bonds and/or 1 to 3 OH-groups,

$R^2$  and  $R^3$  may be the same or different and each stand for an alkyl radical with 1 to 4 C-atoms, and

$R_5$  stands for a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 40 C-atoms, which can contain 1 or 2 COOH-groups, 1 to 3 C=C-double bonds, 1 to 3 CHOH-groups, as well as a ring.

The compounds of formula (IV) can contain admixed compounds of formula (V). Both the compounds of formula (IV) and their mixtures with compounds of formula (V) can be prepared as described above. The compounds of formula (IV) as well as their mixtures with compounds of formula (V) show clearly softening properties on textiles, so that they can be used especially in textile finishing and fibre preparation, in laundry soft rinses or in detergents. In the preferred field of application in laundry soft rinses these compounds do not show the drawbacks of the state of the art or show them to a clearly reduced extent. This holds in particular for their especially good solubility and dispersibility, so that they can also be easily dispersed in cold rinsing water.

In the preparation of liquid laundry soft rinses the compounds according to the invention expediently are used in the form of their concentrated solutions in low alkanols, preferably isopropanol or in a mixture of these alkanols with water. The laundry soft rinses according to the invention in this case contain a certain amount of such low alkanols (about 5 to 30 wt.%), in particular these alkanols have 1 to 5 C-atoms.

A further constituent of the laundry soft rinses can be conventional non-ionic dispersing agents or emulsifiers on the basis of oxalkylates, which in addition contribute to the laundry soft rinse being readily dispersible in cold water. Suitable non-ionic dispersing agents are for example the reaction products of in each case about 2 to 12 moles ethylene oxide (EO) with an alkyl phenol such as xlenol, but also with an alkyl phenol with one long alkyl radical of 8 to 10 C-atoms or with a fatty alcohol with 8 to 15 C-atoms, in particular the reaction

products of about 5 to 8 moles EO with 1 mole alkyl phenol or with 1 mole of a fatty alcohol or a mixture of such fatty alcohols. Also the reaction products of in each case 2 to 12 moles ethylene oxide with amines, such as primary alkylamines or secondary dialkylamines can be used. The amount of these non-ionic compounds is 3 to 10 wt.% for weakly concentrated laundry soft rinses with a content of compounds according to the invention of 10 to 30 wt.%. More highly concentrated laundry soft rinses with a content of compounds according to the invention of 30 to 70 wt.% preferably contain 5 to 20 wt.% of non-ionic dispersing agents. In the case of diluted laundry soft rinses in the concentration commercially available, with a content of compounds according to the invention of less than 10 wt.%, especially with a content of 1 to 5 wt.%, the addition of such dispersing agents is not required, but it can for example be at 0.1 to 3 wt.%.

The more highly concentrated laundry soft rinses in addition preferably also contain 5 to 30 wt.% of an ethylene glycol, propylene glycol, polyethylene glycol, polypropylene glycol or the (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl ether of these compounds. Of this product group only such compounds as are liquid are eligible. These compounds show a solubilising action in the laundry soft rinses.

The preparation of the laundry soft rinses can take place via a simple mixing of the constituents or their concentrated solution. Optionally, also perfumes, optical bleaching agents or further adjuvants may be added. To set the desired final concentration optionally dilution with the amount of water required for this takes place. The amounts of individual constituents are selected such within the indicated limits that the sum of the constituents in the ready agent, including optionally additional amounts of water, perfumes, and other additives, is 100 wt.%.

The initial amount of laundry soft rinse, calculated on a washing machine load of laundry (about 4 kg) amounts to 80 to 150 ml, 30 to 70 ml, and 10 to 20 ml, respectively for a laundry soft rinse with a content of compounds according to the invention of 2 to 10 wt.%, 10 to 30 wt.%, and 30 to 70 wt.%, respectively.

The laundry soft rinses containing the compounds according to the invention, which have good softening properties, are readily dispersible in cold water,

without there being a hindering gel formation. In this case it is of advantage that also as concentrates they can be charged directly to domestic washing machines with suitable dosing equipment. This good solubility also makes it possible to only dilute them as concentrates shortly before their introduction into the washing machine, so that the laundry soft rinses can also be sold in the concentrated form and not just as diluted aqueous solutions. As a result there is no longer any need to transport large, in the end superfluous amounts of water in all steps of the trade.

The invention will be further elucidated in the examples below:

#### **Example 1**

Into a glass autoclave with a volume of 1 dm<sup>3</sup>, which is equipped with a stirrer and an internal thermometer, are introduced 145.8 g (0.5 mole) of a mixture of alkyldimethyl amines with the following chain length distribution of the alkyl group: C<sub>12</sub>=1 mole%; C<sub>14</sub>=3.2 mole%; C<sub>16</sub>=35.8 mole%; C<sub>18</sub>=58.9 mole%; C<sub>20</sub>=1.1 mole% (amine number 192.4; average molar mass 291.6 g/mole) and 225.2 g (2.5 moles) dimethyl carbonate, rinsed with nitrogen, and heated, with stirring, to an internal temperature of 140°C. The reaction mixture is kept at 140 to 142°C for 6 hours with stirring, with the pressure in the autoclave rising from 0.29 to 0.43 MPa. Then there is cooling to 85°C and reduction of the pressure to normal atmospheric pressure. According to <sup>1</sup>H-NMR- spectroscopic analysis, the amine mixture has reacted completely with the dimethyl carbonate.

Then 40 cm<sup>3</sup> isopropanol were added and at an autoclave internal temperature of 90 to 100°C with partial vacuum to 0.065 MPa, in all 109 g of volatile compounds (dimethyl carbonate and isopropanol) were distilled off. Next, at 100°C within 25 min a mixture of 134.8 g (0.5 mole) of a fatty acid mixture with the following chain length distribution: C<sub>16</sub>=54 mole%; C<sub>18</sub>=46 mole% (acid number 208, average molar mass 269.1 g/mole) and 15 cm<sup>3</sup> isopropanol is added dropwise with stirring, and then during 50 min at a temperature of 100°C up to the reaching of a partial vacuum of 0.03 MPa in all 86 g of volatile compounds are distilled off. At

room temperature as solid residue there are obtained 315 g of a mixture of compounds of the formula

[formula column 8]

wherein:

R<sup>1</sup>=alkyl C<sub>12</sub>; C<sub>14</sub>; C<sub>16</sub>; C<sub>18</sub>, and C<sub>20</sub> in the above-indicated chain length distribution, and

R<sup>5</sup>=alkyl C<sub>15</sub> and C<sub>17</sub> in a molar ratio 5.4 : 4.6.

According to gaschromatographic analysis, the mixture contains 4.4 wt.%, calculated on the mixture, of residual isopropanol, which, however, is not hindering for the use of the obtained products, for example as laundry soft rinse.

### Example 2

Into the same equipment as described in Example 1 are charged 122.6 g (0.5 mole) tetradecyldimethyl amine (amine number 228.9) and 45.0 g (0.5 mole) dimethyl carbonate, rinsed with nitrogen, and heated for 10 hours, with stirring, to an internal temperature of 132 to 142°C at a pressure of 0.18 to 0.2 MPa, then cooled to 100°C and reduced in pressure. According to <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopic analysis, tetradecyl-trimethyl-ammonium-methyl carbonate has formed at a conversion of 80%. Then under continued stirring one after the other there are added with a piston pump 16.8 g methanol during 5 min and 148.9 g (0.5 mole) isostearic acid (acid number 188.4) during 20 min, and next at 80 to 100°C up to the reaching of a partial vacuum of 0.003 MPa the volatile constituents (primarily methanol and dimethyl carbonate) are distilled off. Obtained are 265 g of a mixture which is solid at room temperature, which according to <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopic analysis consists for 80 wt.% of tetradecyl- trimethyl- ammonium-isostearate and for 20 wt.% of tetradecyl-dimethyl-ammonium-isostearate (both weight percent details calculated on the mixture).

### Example 3

Into the same equipment as described in Example 1 are charged 116.1 g (0.4 mole) of a mixture of alkyldimethyl amines of the same composition as in

Example 1 and 180.2 g (2.0 moles) dimethyl carbonate, flushed with nitrogen, and heated for 3 hours, with stirring, to an internal temperature of 135 to 137°C at a pressure of 0.22 to 0.26 MPa. Then within 1 hour at temperatures of 137 to 110°C 68 g of volatile compounds (primarily dimethyl carbonate) are distilled off, and next at 90°C during 35 min a liquid mixture of 129.6 g (0.48 mol) of the fatty acid mixture (C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub>) described in Example 1 and 85 cm<sup>3</sup> isopropanol are dosed. After that at temperatures of 90 to 100°C up to the reaching of a partial vacuum of 0.065 MPa during 40 min in all 96 g of volatile compounds (primarily isopropanol, methanol, and dimethylcarbonate) are distilled off. Obtained are 245 g of a mixture solid at room temperature, which according to <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopic analysis consists for 75 wt.% of compounds of the formula

[formula column 9]

for 8 wt.% of compounds of the formula

[formula at the top of column 10]

and for 17 wt.% of compounds of the formula

R<sup>5</sup>COOH,

wherein the weight percent details are based on the entire obtained solid mixture and in the above-mentioned formulae have the meaning:

R<sup>1</sup> = alkyl C<sub>12</sub>; C<sub>14</sub>; C<sub>16</sub>; C<sub>18</sub>, and C<sub>20</sub> in the chain length distribution given in Example 1, and

R<sup>5</sup> = alkyl C<sub>15</sub> and C<sub>17</sub> in a molar ratio 5.4 : 4.6.

#### Example 4

Into the same equipment as described in Example 1 are charged 112.6 g (0.388 mole) of a mixture of alkyldimethyl amines of the same composition as in Example 1 and 86.2 g (0.957 mole) dimethyl carbonate, flushed with nitrogen, and heated for 4 hours, with stirring, to an internal temperature of 135 to 142°C at a pressure of 0.22 to 0.38 MPa. Then there is cooling to 80°C, reduction of

pressure to normal atmospheric pressure, and one after the other 36 g isopropanol and 18 g (1 mole) water are added dropwise with stirring. The internal temperature is kept at 75 to 80°C and after the addition of water during 25 min under continued stirring there are added dropwise 104.7 g (0.388 mole) of the fatty acid mixture (C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub>) described in Example 1, which has been preheated to 80°C. Next, at 90°C up to the reaching of a partial vacuum of 0.067 MPa in all 85.7 g of volatile compounds are distilled off. Obtained are 244 g of a mixture which is solid at room temperature, which according to <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopic analysis contains 90 wt.% of compounds of the formula

[formula at the bottom of column 10]

wherein:

R<sup>1</sup> = alkyl C<sub>12</sub>; C<sub>14</sub>; C<sub>16</sub>; C<sub>18</sub>, and C<sub>20</sub> in the chain length distribution given in Example 1, and

R<sup>5</sup> = alkyl C<sub>15</sub> and C<sub>17</sub> in a molar ratio 5.4 : 4.6 and further 4.5 wt.% water and 5.5 wt.% isopropanol, with all weight percent details being based on the entire obtained solid mixture.

### Examples of application

Below some representative recipes for laundry soft rinses with a content of a compound of formula (IV) have been compiled. Percentage details are calculated on the weight.

#### Example I

An agent prepared in the concentration of a commercial laundry treatment agent (laundry soft rinse) contains 5% of the compound according to Example 1 of the examples described above; the residual content to 100% is formed by water, perfume, and emulsifier. 100 ml of this agent are added to a washing machine (4 kg loading amount) during the last rinse, after which the treated laundry has an excellent soft feel to it, which in order of magnitude is comparable to the feel to

be obtained with a commercial laundry soft rinse (with a content of distearyl dimethyl ammonium chloride).

#### **Example II**

An agent used as a laundry soft rinse concentrate contains 20% of the compound according to Example 2; the residual content to 100% is formed by water, perfume, and emulsifier. With 20 ml of this agent as rinse additive, as described in Example I, a result comparable to that in Example I is obtained.

#### **Example III**

An agent used as a highly concentrated laundry soft rinse contains 67% of the compound according to Example 1, 10% emulsifier (ethoxylated nonylphenol with 6 EO-units), 20% diethylene glycol, and 3% perfume. Already from about 5 ml of this agent as rinse additive, as described in Example I, a result comparable to that in Example I is obtained.

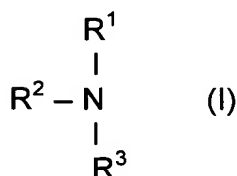
#### **Example IV**

To a pulverised product prepared according to Example 1 described above are added 5 parts by weight per 100 parts by weight of an IEC-detergent with perborate. With this mixture in a dosage adjusted to the water hardness as usual textiles are washed. For comparison the same quantity of textiles is washed with the same detergent in the same dosage, but without the addition of the product prepared according to Example 1. In relation to the comparative test the textiles which were washed with the additive according to Example 1 exhibit a clearly more pleasant, softer feel.



## Claims

1. A process for the preparation of quaternary ammonium salts by reacting 1 mole of at least one compound of the formula

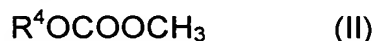


wherein

$\text{R}^1$  stands for a linear or branched, aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 22 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C-double bonds and/or 1 to 3 OH-groups, and

$\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  may be the same or different and each stand for an alkyl radical with 1 to 4 C-atoms,

with 0.5 to 6 moles of a compound of the formula



wherein  $\text{R}^4$  stands for methyl or ethyl,

at 100 to 200°C under a pressure of 0.095 to 1.5 MPa, on conclusion of the reaction adding a carboxylic acid to the reaction mixture as well as separating the forming compounds of the formulae  $\text{CO}_2$  and  $\text{R}^4\text{OH}$ , wherein  $\text{R}^4$  has the meaning given above,

**characterised in that** on conclusion of the reaction of the compounds of the formulae (I) and (II) and, if required, separation of the main amount of unreacted compound of formula (II), there are added to the reaction mixture per 1 mole of the used compound of formula (I) 1 to 2 moles of at least one carboxylic acid of the formula



wherein  $\text{R}^5$  stands for a linear or branched, aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 40 C-atoms, which can contain 1 or 2  $\text{COOH}$ -groups, 1 to 3 C=C-

double bonds, 1 to 3 CHOH-groups as well as a ring, the temperature is set to 40 to 140°C, and after separation of the formed compounds of the formulae  $\text{CO}_2$  and  $\text{R}^4\text{OH}$  the remaining compound of the formula

[formula (IV)]

is further purified if required.

2. A process according to claim 1, characterised in that on conclusion of the reaction between the compounds of formulae (I) and (II) and optionally separation of a part of the unreacted compound of formula (II) 1 to 10 moles of water are added to the reaction mixture per 1 mole of the compound of formula (II) present in this mixture.
3. A process according to claim 1 or 2, characterised in that  $\text{R}^1$  stands for a linear or branched, aliphatic hydrocarbon radical with 12 to 20 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C- double bonds and/or 1 to 3 OH-groups.
4. A process according to one or more of claims 1 to 3, characterised in that  $\text{R}^5$  stands for a linear or branched, aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 22 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C-double bonds and/or 1 to 3 OH-groups.
5. A process according to one or more of claims 1 to 4, characterised in that after the addition of the compound of formula (III) the temperature of the reaction mixture is set to 60 to 120°C.
6. Laundry soft rinse which does not contain any visible light absorbing textile dyes, characterised in that it consists wholly or in part of at least one compound of the following formula:

[formula (IV)]

wherein

$R^1$  stands for a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 22 C-atoms, which can contain 1 to 3 C=C-double bonds and/or 1 to 3 OH-groups,

$R^2$  and  $R^3$  may be the same or different and each stand for an alkyl radical with 1 to 4 C-atoms, and

$R^5$  stands for a linear or branched, aliphatic hydrocarbon radical with 8 to 40 C-atoms, which can contain 1 or 2 COOH-groups, 1 to 3 C=C-double bonds, 1 to 3 CHOH-groups, as well as a ring.

7. Laundry soft rinse according to claim 6, characterised in that  $R_5$  in the compound of formula (IV) has the same meaning as  $R^1$  and can be the same as or different from  $R^1$ .